



Title	硫酸水溶液におけるハステロイドCのアノード腐食
Author(s)	森谷, 誠; Moriya, Makoto; 中川, 一人 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 86, 57-65
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41441">https://hdl.handle.net/2115/41441</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_57-66.pdf



## 硫酸水溶液における Hastelloy C のアノード腐食

森谷 誠\* 中川一人\* 諸住 高\*

(昭和 52 年 8 月 31 日受理)

### Anodic Corrosion of Hastelloy-C in Sulfuric Acid Solution

Makoto MORIYA Kazuhito NAKAGAWA Takashi MOROZUMI

(Received August 31, 1977)

#### Abstract

The corrosion behavior of anodically polarized Hastelloy-C was investigated in an 1N sulfuric acid solution by using various methods as follows; e.g. potentiostatic and potentiokinetic polarization characteristic measurements, colorimetric analyses of the dissolved alloy elements and ESCA method.

Both of the two kinds of polarization characteristic measurements gave results indicating that the alloy behaved in three different ways according to the potential from  $-0.2$  to  $1.0$  Volt vs S.C.E. Below  $0.2$  V, although iron tended to selectively dissolve, the total amount of dissolution was very slight and the alloy was almost maintained in a passive state. At the potential between  $0.2$  and  $0.8$  V, local attack of the alloy and selective dissolution of molybdenum were observed. The electrolytic current reached its maximum value at  $0.6$  V, and a steep rise of the current was observed at about  $0.9$  V. Above the latter potential, the alloy was uniformly attacked and all elements dissolved in proportional manner to their alloy contents. Different ESCA spectra were also obtained according to the polarization potential.

#### 1. 緒 言

原子力の分野では、核燃料再処理の使用済燃料の溶解工程のように、強酸を取扱う化学プロセスがとり入れられている。その装置材料として、通常のオーステナイト不銹鋼よりも、さらに耐食性のすぐれた高ニッケル合金が有力候補材料として、とりあげられることが多い。ハステロイという商品名で知られる Ni-Mo 合金もその代表的なものの一つであるが、これらの高ニッケル合金の耐食性に関する研究は不銹鋼のそれにくらべると著しく少なく、不明の点も多い<sup>1)</sup>。ことに、使用済燃料の溶解のような場合には、燃料物質であるウランのほか、プルトニウムなどの超ウラン元素、あるいは各種の核分裂物質が酸化還元系<sup>2)</sup>を形成するので、これらと混成電極系を構成することによる腐食促進作用も起りうる。このような複雑な腐食反応を理解するための基礎知識として、定電位条件下でアノード分極されたときの腐食挙動を、まず、明らかにしておく必要がある。

本研究は、1N 硫酸水溶液における Hastelloy C の腐食反応を、電気化学的測定法などを用

\* 原子炉材料学講座

いて検討したものであって、とくに、アノード分極条件下の定電位分極特性、各合金成分ごとの溶解速度、分極後の ESCA スペクトルなどの測定によって、分極電位による腐食挙動の変化を明らかにしたものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製

分極特性測定用の試料として、厚さ 2 mm のハステロイ C (市販品) を使用した。公称の組成は Mo 15.98, Cr 15.51, Fe 5.54, W 4.23, Mn 0.71, Si 0.60, Co 0.19, C 0.046%, Ni バランスである。板材から 14×12 mm に 2×15 mm の枝をつけた形に切り取り、枝の先端部分に導線をスポット溶接した。電極面を最終的に 1000 番のエメリ紙で研磨し、さらに 0.3 μm 径のアルミナでバフ研磨したのち、再蒸溜水とアセトン中で逐次超音波洗浄し、ただちに、枝から導線の部分をガラス管中に蜜ロウで封入して電極に仕上げた。実験の直前に、前処理として、-600 mV vs S.C.E. に 10 min カソード処理を行った。

腐食液としては、30°C 窒素飽和の 1N 硫酸水溶液を使用した。それは市販特級試薬と再蒸溜水によって調製したものである。

### 2.2 分極特性の測定

分極特性の測定にあたっては、Fig. 1 に示すような内容積、約 200 ml の電解セルを用い、ポテンシオスタット (日亜計器製 HP-E 500) により定電位分極、及び動電位分極を行った。

### 2.3 溶解量の測定

溶解量の測定は試料を一定電位に 1 時間分極しておき、溶液中に溶出した各金属イオンをそれぞれ比色定量して求める方法によって決定した。この測定には分極測定よりも大型、45×49 mm の試料を用い、分極電位は 0~1.0 V vs S.C.E. の間、100 mV 間隔の各電位とした。Ni, Mo, Cr および Fe の定量には、それぞれ、ジメチルグリオキシン法<sup>3)</sup>、チオン酸・塩化第一スズ法<sup>4)</sup>、ジフェニルカルバジット法<sup>5)</sup>、およびオキシン法<sup>6)</sup>を用いた。

### 2.4 表面観察と ESCA スペクトロメトリ

定電位分極後の試料表面の観察は走査電子顕微鏡 (日立製 HSM-2 型) を用いた。

また、表面組成は ESCA 法 (Vg-ESCA3 装置による) を用いて調べた。励起は主に AlK $\alpha$  X 線により、真空度 10<sup>-9</sup> Torr の条件で、定性分析には 1000 V のスキャンと化学シフトなど微細構造には 30 V スキャンを行った。スパッタリングは 2×10<sup>-6</sup> Torr のアルゴン雰囲気中で、加速電圧 10 kV, 80 μA の条件で 10 min 行った。

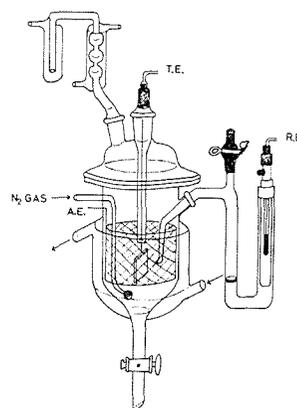


Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic Cell.

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 定電位分極特性

定電位分極特性の測定は、電位を定速度で走査する動電位法と、一定電位下の電流変化を測定する過度法の両者を用いた。

動電位法による分極曲線を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。最初の腐食電位 (自然電極電位) は -220 mV vs S.C.E. 付近にあるが、この電位から貴の電位の方向に走査すると、-0.2 V 付近に第一の弱い極大が現われるが、電流の増大が顕著になるのは 0.2 V 近傍である。この電流の増加

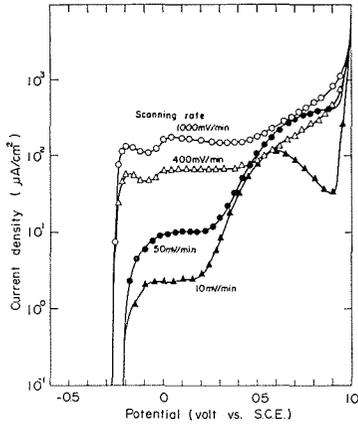


Fig. 2. Anodic potentiokinetic curves of Hastelloy-C in 1N sulfuric acid solution (30°C).

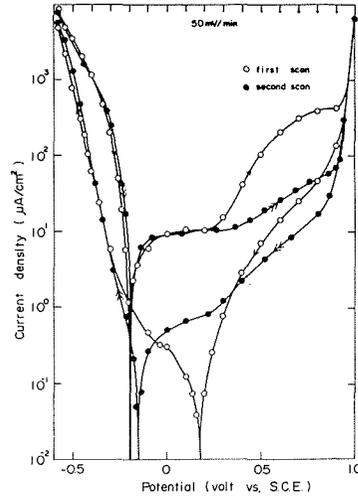


Fig. 3. Hysteresis in polarization characteristics.

は 0.6 V で第 2 の極大になり、再び減少する。しかし、0.9 V 付近からまた電流が増加する。0.6 V 近傍の山はオーステナイト不銹鋼には認められない、Ni-Mo 合金の特異なものであって、電位走査速度を小さくすると、一層明瞭になる傾向がある。1 V 付近まで分極すると試料の表面は全面的に茶褐色に着色し、Cr が 6 価の形で溶出していることを示している。

1 V まで分極したのち、電位の走査方向を逆転した場合は、Fig. 3 に示すような経過を辿って電流が変化するが、0.178 V のところで、電流がアノードからカソードへと極性逆転する。この電位の意味については後で再び論ずる。

同一試料で上記のような電位走査を極性変換を何度かかえて繰り返すと、0.6 V の極大電流の大きさは減少する傾向があるが、極大はその度に出現する。

### 3.2 定電位分極下の電流時間曲線

Fig. 4 は一定電位に分極する際の電流の時間的変化を示している。

0.1 V より卑の値に電位を設定したときは、電流はほぼ時間に反比例して減衰する。この電流時間特性は不働態金属の皮膜成長の場合（逆対数則が成立する場合）のそれに類似している<sup>7)</sup>。したがって、この電位域では不働態皮膜の成長が主要な電極過程であり、金属表面は耐食性の良い状態が保たれている。

0.2 V より貴の電位では電流の減衰はあるが単調ではなく、途中にはほぼ一定となる停滞部分があり、その後電流が急激に減衰する。後述するように、この電位域では皮膜成長とともにアノード溶解反応が起っている。電流を時間積分して通過電気量を求めてみると、停滞部分の電気量が大部分を占めることがわかる。この停滞部分の電気量が仮りに合金表面の全面溶解に消費されたとすると、分極電位によって多少の差があるが、あらかし 20 ないし 500 原子層くらいに相当することになる。局所的な溶解が起こる場合（実際はそうなっていることが多い）、あるいはある合金成分の選択溶解がある場合は、さらに深く溶解反応が進行する。この溶解反応による表面変化の結果として、いくらか耐食性が良くなった状態となり、最終的な電流の減衰がみられる。

一定電位のもとでも試料表面の溶解によって組成を含めて表面状態の変化があり、電流はときには 30 hr 以上も定常値に達しないことがある。そこで、分極時間を適当に限定して電流電位曲線を描く場合、あるいは動電位法で電位走査速度を変えた場合、分極曲線の形状は変わってくる。

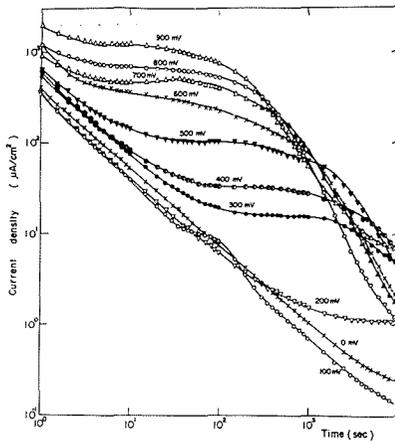


Fig. 4. Potentiostatic transients of Hastelloy-C in 1N sulfuric acid solution at 30°C.

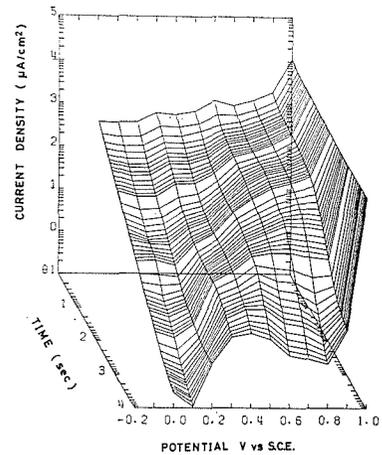


Fig. 5. Current-Time-Potential diagram.

Fig. 5 は前出の Fig. 4 の分極電位をパラメータとする一群の電流・時間曲線から電流-電位-時間関係を 3 次的に作図してみたものである。この図の等電位面上のプロフィールは Fig. 4 の電流・時間曲線に相当するし、等時間面のプロフィは分極時間を限定した電流・電位曲線に該当する。後者の曲線では、分極時間の短いものは明瞭でないが、長くなるにつれ、動電位法でみられたような 0.6 V の極大がはっきりするようになり、時間が長いほど極大に相当する電位が卑方向に動くことがわかる。

電位時間面に垂直な面で切ったプロフィールは、一種の動電位分極曲線に相当する。実測の動電位分極曲線と差異が生ずるとすれば、片や定電位分極条件の測定点を連ねたものであるのに対し、実測のものは電位をある早さで走査していることにある。本論文の主旨と直接関係ないので詳しくは論じないが、その差を明らかにすることは、電位走査の履歴効果を問題にすることになり、電気化学的研究方法の本質に触れる興味ある問題点である。

### 3.3 合金成分元素の溶解量の比較

Fig. 6 に、1 時間定電位分極後の試験溶液中に溶出した Mo, Ni, Cr と Fe 量を分極電位の関数として示してある。縦軸に試料の単位面積あたりの溶解量をとっているが、Mo については、溶解量は 0.2 V 付近より増加が始まり、0.6 V で極大となり、その後若干減少し、さらに 0.9 V 付近より再び増加する。Ni, Cr と Fe についても、0.2 V より貴の電位域では、Mo と定性的にほぼ同様の変化がみられる。0.2 V より卑の電位域では Fe の溶解が若干顕著にみられる。たとえば、0 V では Fe は合金中に 5.54% しか含まれないにもかかわらず、他の合金成分よりも多量に溶解しており、Fe の選択溶解がみられる。0.2 V より貴の電位域での溶解量の順位は、大きいほうから、Mo > Ni > Cr > Fe となるが、合金内の成分量の順位が Ni > Mo > Cr > Fe であって、Mo と Ni の順位が逆転しており、Mo の選択溶解が目立つ。

溶出 Cr の原子価は 0.9 V を境にして変化した。比色分析の場合、0.9 V 以下の場合には  $\text{KMnO}_4$  による酸化処理を行わないと発色せず、溶解 Cr は  $\text{Cr}^{3+}$  の形であることがわかった。これにたいし、1 V 分極の場合は、酸化処理なしに発色し、+6 価で溶解している<sup>8)</sup>。Ni と Mo はそれぞれ +2 価<sup>9)</sup> と +6 価<sup>10)</sup> の安定な原子価であり、大部分はこの形で溶解しているとみられる。以上のことを考慮して、溶解量を電気量に換算したものを Fig. 7 に示す。電気量で比較すると、0.6 V に極大をもつ電位域では、Mo の溶解は Ni の約 3.5 倍、Cr の約 7 倍になっている。

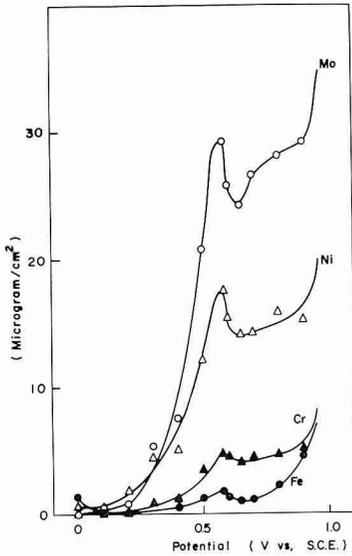


Fig. 6. Effect of potential on the amount of anodically dissolved alloy components of Hastelloy-C (duration of polarization; 1 hr).

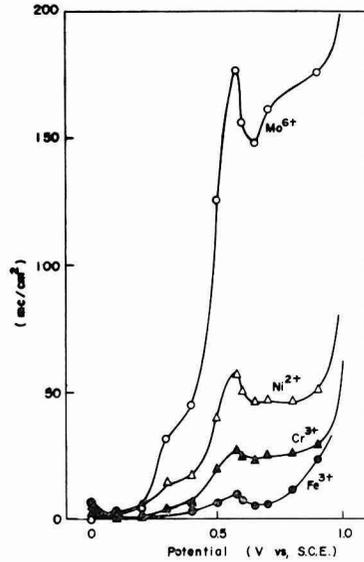


Fig. 7. Comparison of dissolved amount with an unit of electricity.

ある成分が選択溶解することによって、他の成分は合金表面で濃縮されることになる。いま  $R_i^0$  と  $R_i$  を、それぞれ、合金中および溶出した元素  $i$  の重量百分率、したがって、 $\sum_i R_i = \sum_i R_i^0 = 100$  (%), とすると、各成分一律に全面溶解する場合には  $R_i = R_i^0$  となる。また、選択溶解の場合には、 $R_i > R_i^0$  である元素は表面から欠損し、 $R_i < R_i^0$  である元素は濃縮する。Fig. 8 は Ni, Mo, Cr と Fe の 4 成分について、 $R_i$  と  $R_i^0$  の関係を電位の関数として示したものである。

それによると、0.2 V より卑の電位では Fe の溶解比

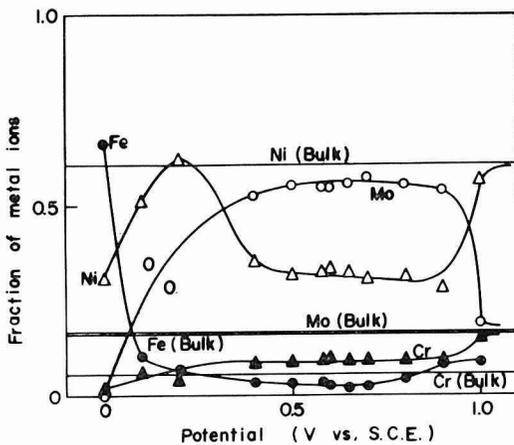


Fig. 8. Effect of potential on weight fraction of dissolved alloy component.

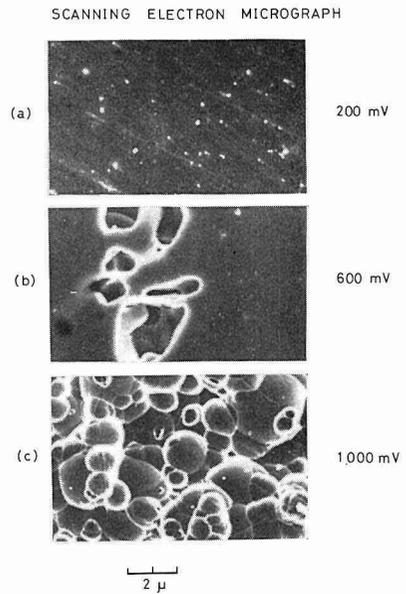


Fig. 9. Scanning electron micrographs of anodically polarized specimens; polarized; (a) at 200 mV vs S.C.E., (b) at 600 mV vs S.C.E., (c) at 1000 mV vs S.C.E.

率がとくに大きく、0.2 V から 0.9 V の範囲では Mo がもっとも大きく ( $R_{Mo}/R_{Ni} \doteq 3.2$ ), したがって Ni と Cr は濃縮される ( $R_{Ni}/R_{Ni}^0 \doteq 0.53$ ,  $R_{Cr}/R_{Cr}^0 \doteq 0.55$ ). 1 V では各元素とも下地組成のまま溶解する ( $R_i \doteq R_i^0$ ) ことがわかる。

### 3.4 アノード分極試料の走査電子顕微鏡像

Fig. 9 は各電位に 1 hr 分極した試料の表面を走査電子顕微鏡によって観察したものの中から、特徴的なものを示したものである。0.2 V より卑の電位の分極試料は (a) のように表面は分極前のパフ研磨面とほとんど変わらず、腐食が極めて僅かであることを示している。0.3 V より貴の分極をすると、(b) のように局所的な腐食痕がみられる。このような腐食痕は 0.9 V まで、つまり均一腐食が起こるまで、見られる。1 V に分極すると (c) に示すように全面的な溶解の痕を示す。

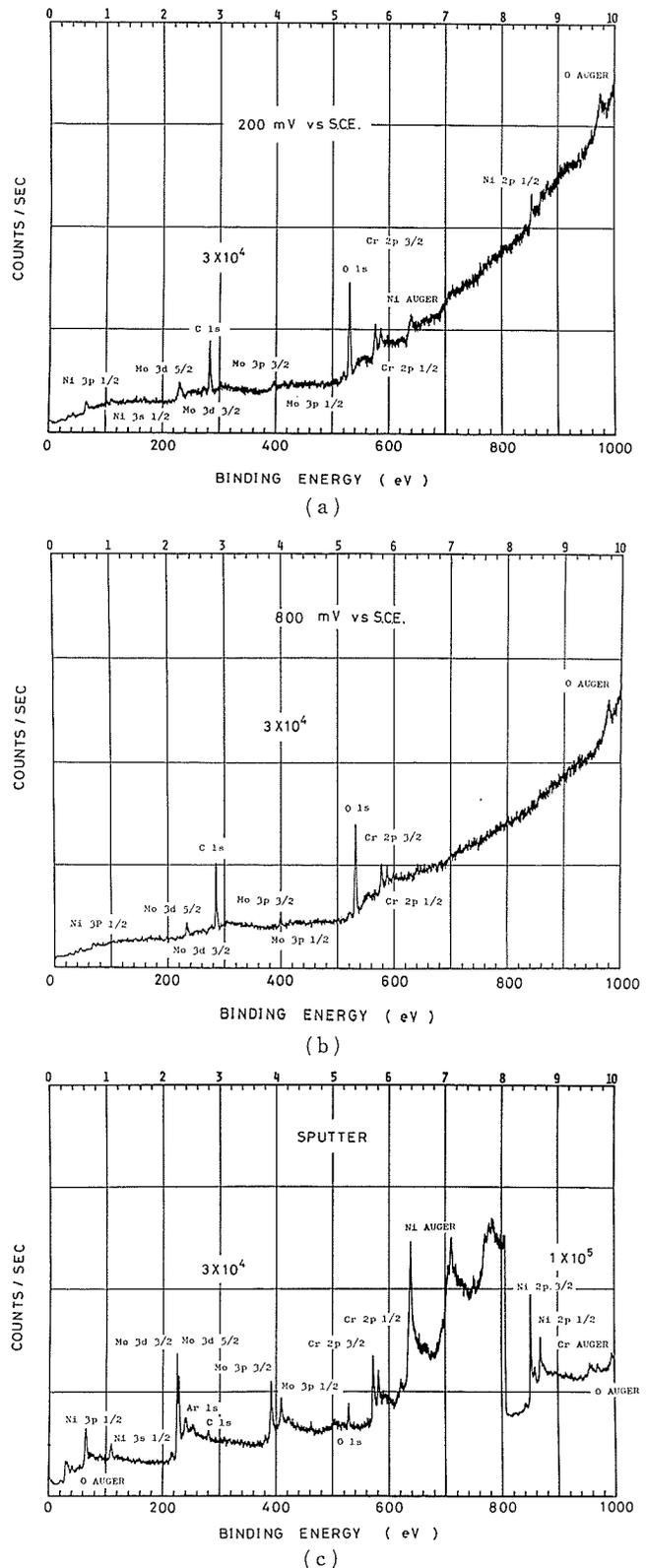
### 3.5 ESCA スペクトル

全体的なスペクトルをみるために 1000 V 走査したものを Fig. 10, また微細構造をみるための 30 V 走査のものを Fig. 11 に示す。

前者には、ハステロイ C の主成分の Ni, Cr, Mo のピークの他に、O と C のピークが同定された。

30 V 走査スペクトルは、それぞれ、(a) Cr の  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$ , (b) Mo の  $3d_{3/2}$  と  $3d_{5/2}$ , (c) は Mo の  $3p_{1/2}$  と  $3p_{3/2}$ , (d) Ni の  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  に相当するものを示している。それぞれ、0.8 V と 0.2 V 分極試料とアルゴ

Fig. 10. Wide scan ESCA spectra of Hastelloy-C; (a) polarized at 200 mV vs S.C.E., (b) polarized at 800 mV vs S.C.E., (c) sputtered by argon bombardment.



ンスパッタした試料面のスペクトルが比較して示してある。

スパッタ面からの Cr  $2p_{3/2}$  ピークの束縛エネルギーは、574.9 eV であるのに対し、0.2 V と 0.8 V 分極試料のそれはともに 577.8 eV と約 3 eV のシフトがある。C. Leygraf<sup>11)</sup> によると、金属クロムとクロム酸化物の差はこれよりもやや大きな値がえられているが、上の酸化物は  $Cr_2O_3$  と推定するのが無難のようである。

Mo の  $3p_{3/2}$  ピークはスパッタ面については 394.5 eV であるのに対し、分極試料では下地金属と重なるものと約 5 eV シフトした酸化物のピークがえられた。  $3d_{5/2}$  ピークについても同様に

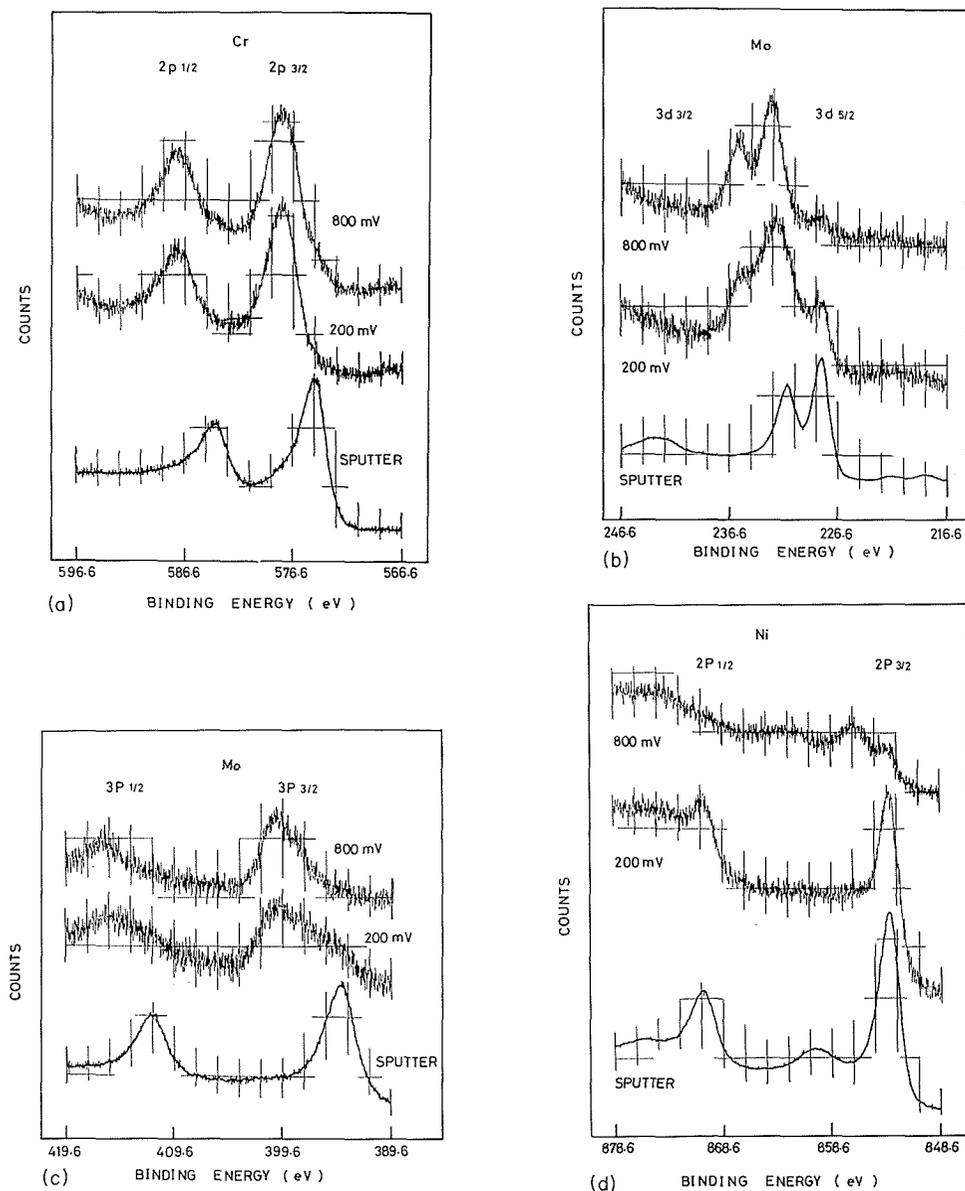


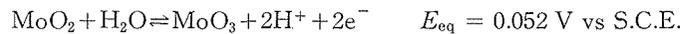
Fig. 11. (a) ESCA peaks for Cr ( $2p_{1/2}$ ) and Cr ( $2p_{3/2}$ ). (b) ESCA peaks for Mo ( $3d_{3/2}$ ) and Mo ( $d_{5/2}$ ). (c) ESCA peaks for Mo ( $3p_{1/2}$ ) and Mo ( $3p_{3/2}$ ). (d) ESCA peaks for Ni ( $2p_{1/2}$ ) and Ni ( $2p_{3/2}$ ).

ある。下地金属のピークが分極試料についても認められることは、Cr ピークと異なる点であるが、モリブデン酸化物層がクロム酸化物にくらべて薄いためと考えれば説明がつく。

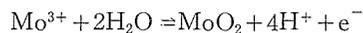
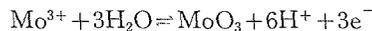
Ni 2p<sub>3/2</sub> ピークはスパッタ面、0.2 V 分極試料面も 853.5 eV と変らない。0.8 分極の場合にのみ約 3 eV シフトした酸化物のピーク (856.6 eV) が観測された。前出の C. Leygraf によると、オーステナイト不銹鋼の場合にもニッケル酸化物のピークが観測されない場合がある。また、K. S. Kim<sup>12)</sup> らによるデータと比較すると、0.8 V 分極試料の酸化物は Ni(OH)<sub>2</sub> に近いものと推定される。

### 3.6 腐食電位にたいする解釈

アノード分極後の腐食電位はおおよそ 0.178 V vs S.C.E. 付近にあるが、L. L. Wikstrom<sup>13)</sup> らのモリブデンについてえた 0.122 V という値に近く、ややこれよりも貴である。Heumann<sup>14)</sup> によると、モリブデンのアノード溶解の律速過程は Mo(IV)→Mo(VI) にあり、この反応の平衡電位は



である。Wikstrom らは腐食電位がこの値と異なるのは、



という反応の複合的な平衡によるものとして説明している。ハステロイ C の場合、さらに貴の電位にくることがあるのは、他の合金成分の影響をうけるためと考えられ、このことを考慮すると、上述の腐食電位は主としてモリブデンの各原子価状態間の平衡によって支配されると解釈される。

### 3.7 酸化還元系共存下の腐食挙動について

緒言において述べたように、ウラン自体いくつかの安定な原子価状態があるし、また、プルトニウムほか超ウラン元素、核分裂生成元素も酸化還元系を構成するので、核燃料溶解液中にこれらの物質が存在すると、当然装置材料の腐食にも影響する可能性がある。

その影響のし方は次の 2 つの場合が考えられる。

- 1) 酸化還元反応が金属材料表面を介して起こり、混成電極系の一部を構成して局部アノード反応の分極の程度を変え、溶解速度を変化させる。(単純なカップリング)
- 2) 金属表面に直接作用して、表面状態と、したがって分極抵抗を変え、溶解速度を変化させる。

後者については、それぞれの酸化還元物質の共存下の腐食挙動を実際にしらべなければ何も言えないが、しかし、その場合の分極特性と、本報に示した非共存状態の分極特性の比較によって、2) の効果が明らかに出来るはずである。その意味でも、本報の分極特性はこの検討の基礎となるデータである。その検討は今後に期するつもりであるが、ここでは 1) の場合について、これまで述べた結果をもとにして考察する。

まず、以上の結果を要約すると、局部アノードを著しく分極するような条件のもとでは、合金成分の一部あるいは全部の溶解が起こり、顕著な腐食痕を残す。その限界は甘汞電極に照合しておおよそ 0.2 V 付近までである。それ以下の電位に保たれば、多少 Fe の選択溶解は起こるが、不働態皮膜の成長反応が主反応となり、よい耐食性が保たれる。0.2 V~0.9 V の範囲では、モリブデンの選択溶解が起こり、不働態状態が破れる。さらに、電位が高いとクロムも 6 価の形で溶解し、全面腐食となる。

したがって、0.2 V vs S.C.E. より貴の酸化電位を有し、しかも合金表面を介しての酸化還元反応抵抗の小さなレドックス系の共存は、主題の合金の腐食を促進する可能性がある。ウラン、超ウラン元素と核分裂生成物質について酸化電位の知っているものが多いが、それらのハステロイ電極上での電極反応速度を測定したものはほとんどなく、このことを明らかにすることは、この材料の耐食性の究明と関連して今後の重要な課題の一つである。

#### 謝 辞

ESCA の測定については工業分析第一講座の高橋英明氏の御協力をえたことに謝意を表します。

#### 文 献

- 1) B. E. Paige and N. A. Depue: Report, ICP-1053 (1975), p. 69.
- 2) M. Benedict and T. H. Pigford: Nuclear Chemical Engineering (1957), p. 290, McGraw-Hill.
- 3) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals (1950), p. 665, Interscience.
- 4) E. B. Sandell: *ibid.*, p. 640.
- 5) E. B. Sandell: *ibid.*, p. 388.
- 6) 本島健次・橋谷 博: 日化 7 (1958), p. 28.
- 7) 諸住 高・森谷 誠: 防蝕技術, 19 (1970), 10.
- 8) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria (1966), p. 256, Pergamon Press.
- 9) M. Pourbaix: *ibid.*, p. 330.
- 10) M. Johnson and R. Robinson: Anal. Chem. 24 (1952), p. 366.
- 11) C. Leygraf, S. Ekelund and G. Schön: Scand. J. Metallurgy, 2 (1973), p. 313.
- 12) K. S. Kim and N. Winograd: Surface Science, 43 (1974), p. 625.
- 13) L. L. Wikstrom and Ken Nobe: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), p. 525.
- 14) T. Heumann and B. Hauck: Z. Metallk., 56 (1965), p. 75.